

(12) NACH DEM VEREINIGUNG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/037803 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07D 301/12, B01J 8/00, 8/02**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011737

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 49 377.4 23. Oktober 2002 (23.10.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **GÖBBEL, Hans-Georg [DE/DE]**; Im Mosenborn 33, 67169 Kallstadt (DE). **BASSLER, Peter [DE/DE]**; Maria-Mandel-Str. 18, 68519 Viernheim (DE). **TELES, Joaquim, Henrique [PT/DE]**; Reiherstr. 29a, 67166 Otterstadt (DE). **RUDOLF, Peter [DE/DE]**; Rautenthalermühle 12, 68526 Ladenburg (DE). **KRUG, Georg [DE/DE]**; Eichenweg 16, 69509 Mörlenbach (DE). **HARDER, Wolfgang [DE/DE]**; Bergwaldstr. 16, 69469 Weinheim (DE).

(74) Anwälte: **ISENBRUCK, Günter usw.**; Isenbruck Bös Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF EPOXIDS FROM OLEFINS AND HYDROPEROXIDES ON A SUSPENDED CATALYST

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZU KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON EPOXIDEN AUS OLEFINEN UND HYDROPEROXIDEN AN EINEM SUSPENDIERTEN KATALYSATOR

(57) Abstract: The invention relates to a continuous method for the epoxidation of olefins with hydroperoxide, characterised in that epoxidation is carried out in a reactor which contains at least one catalyst suspended in a liquid phase. The catalyst is guided through a device which is incorporated into the reactor and which comprises openings and channels. The invention is also characterised in that the catalyst is retained in a reaction system by means of transversal filtration during the separation of the liquid-containing epoxide.

(57) Zusammenfassung: Kontinuierliches Verfahren zur Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidation in einem Reaktor durchgeführt wird, der mindestens einen in einer Flüssigphase suspendierten Katalysator enthält, wobei die Flüssigphase durch eine im Reaktor eingebaute Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen geführt wird, und der Katalysator bei der Abtrennung der Epoxid-haltigen Flüssigkeit mittels einer Querstromfiltration im Reaktionssystem zurückgehalten wird.

**WO 2004/037803 A1**

BEST AVAILABLE COPY

---

## Verfahren zu kontinuierlichen Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Hydroperoxiden an einem suspendierten Katalysator

---

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Epoxidationsverfahren von Olefinen zu Epoxiden in einem Reaktor, der mindestens einen in einer Flüssigphase suspendierten Katalysator enthält und gegebenenfalls zusätzlich eine Gasphase, wobei die 10 Flüssigphase und gegebenenfalls die Gasphase durch eine Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen im Reaktor geführt und der suspendierte Katalysator bei der Abtrennung der Epoxid-haltigen Flüssigkeit mittels einer Querstromfiltration im Reaktionssystem zurückgehalten wird. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Bevorzugt werden Verfahren und Vorrichtung bei der Epoxidation von Propen 15 mit Wasserstoffperoxid zu Propenoxid verwendet.

Nach dem Stand der Technik kann die Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden, wobei diskontinuierliche wie auch kontinuierliche Verfahren möglich sind. Vorzugsweise wird die Epoxidation auch 20 katalysiert, entweder in heterogener oder homogener Phase. Verfahren werden beispielsweise in der WO 00/07965 beschrieben.

Bekannt ist auch, die heterogen katalysierte Epoxidation in einem Festbettreaktor durchzuführen. Hierzu müssen zumeist speziell präparierte Katalysatoren hergestellt 25 werden. Vorzugsweise wird der Katalysator bei dieser Verwendung auf Trägermaterialien aufgebracht oder zu speziellen Formkörpern verarbeitet. Bei Verlust der Aktivität, die schon nach relativ kurzen Standzeiten eintreten kann, kann jedoch der Katalysator oft nur in aufwendiger Weise aus dem Festbett ausgetauscht oder regeneriert werden. Dies ist zumeist mit Abstellen der gesamten Anlage, d.h. nicht nur der Epoxidationsstufe, sondern

auch der folgenden Aufarbeitungsstufe verbunden. Dies führt zu einer niedrigen Raum-Zeit-Ausbeute, was für ein industrielles Verfahren nachteilig ist.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur 5 Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxiden zu entwickeln, bei dem der Katalysator während der Umsetzung leicht ausgetauscht werden kann, ohne dass das Abstellen der Anlage erforderlich ist, bei gleichzeitig hoher Raum-Zeit-Ausbeute.

Die Aufgabe konnte durch ein kontinuierliches Verfahren zur Epoxidation von Olefinen 10 gelöst werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidation in einem Reaktor durchgeführt wird, der mindestens einen in einer Flüssigphase suspendierten Katalysator enthält, wobei die Flüssigphase durch eine im Reaktor eingebaute Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen geführt wird, und der Katalysator bei der Abtrennung der Epoxid-haltigen Flüssigkeit mittels einer Querstromfiltration im Reaktionssystem zurückgehalten 15 wird.

Sofern eine Gasphase vorhanden ist, kann auch diese durch die im Reaktor eingebaute Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen geführt werden.

20 Die Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen zur Durchleitung des Reaktionsmediums kann aus einer Schüttung, einem Gestrick, oder einem Packungselement bestehen. Solche Vorrichtungen sind bereits aus der Destillations- und Extraktionstechnik bekannt.

Für den Zweck der vorliegenden Erfindung haben besagte Vorrichtungen jedoch 25 grundsätzlich einen wesentlich kleineren hydraulischen Durchmesser als die für Destillations- und Extraktionstechnik als Einbauten verwendeten Vorrichtungen. Für das neue Verfahren ist besagter Durchmesser vorzugsweise um den Faktor 2 bis 10 kleiner.

Vorzugsweise beträgt der hydraulische Durchmesser der für das erfindungsgemäße Verfahren als Einbau in den Reaktor verwendeten Vorrichtung 0,5 bis 20 mm.

Der hydraulische Durchmesser ist eine Kenngröße zur Beschreibung des  
5 Äquivalentdurchmessers nicht kreisrunder Öffnungen oder Kanalstrukturen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „hydraulischer Durchmesser“ im Kontext einer Öffnung den Quotienten aus dem vierfachen Querschnitt der Öffnung und deren Umfang, im Kontext einer Kanalstruktur mit einem Querschnitt in  
10 Form eines gleichschenkligen Dreiecks die Größe  $2bk/(b+2s)$ , wobei b für die Länge der Basis, k für die Höhe und s für die Schenkelänge des Dreiecks steht.

Packungselemente, die den Vorteil eines geringen Druckverlustes bieten, sind z.B. Drahtgewebepackungen. Außer Gewebepackungen können auch Packungen aus anderen  
15 gewebten, gewirkten oder gefilzten flüssigkeitsdurchlässigen Materialien verwendet werden.

Als weitere geeignete Packungen bzw. Packungselemente können ebene Bleche, bevorzugt ohne Perforation oder andere größere Öffnungen eingesetzt werden. Beispiele sind  
20 handelsübliche Typen, wie beispielsweise der Typ B1 der Firma Montz oder Mellapak der Firma Sulzer.

Vorteilhaft sind auch Packungen aus Streckmetall, wie zum Beispiel Packungen des Typs BSH der Firma Montz. Auch dabei müssen Öffnungen, die etwa in Form von  
25 Perforationen ausgebildet sind, entsprechend klein gehalten werden. Entscheidend für die Eignung einer Packung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist nicht deren Geometrie, sondern die für die Stromführung entstehenden Öffnungsgrößen bzw. Kanalbreiten in der Packung.

30 Um die Feststoffteilchen im Reaktor zu suspendieren, wird diesem mechanische Energie vorzugsweise über Rührwerke, Düsen oder aufsteigende Gasblasen zugeführt. Durch den Einbau vorstehend genannter Vorrichtungen in den Reaktor wird eine erhöhte Differenz in

der Bewegung der Katalysatorteilchen gegenüber der Flüssigphase im Reaktionsteil erzeugt, da die Partikel in den engen Öffnungen und Kanälen besagter Vorrichtungen gegenüber der umgebenden Flüssigkeit stärker zurückgehalten werden. Aufgrund dieser erhöhten Relativgeschwindigkeit wird der Stoffübergang zwischen Flüssigkeit und 5 suspendierten Feststoffteilchen verbessert, was zur Erreichung einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute wichtig ist.

Es ist auch bereits bekannt, für Suspensionskatalysatoren Katalysatorpartikel mit Korngrößen im Bereich von 1 bis 10 mm zu verwenden. Teilchen dieser Größe besitzen 10 gegenüber der umgebenden Flüssigkeit zwar die gewünschte Relativgeschwindigkeit, ihre geringe volumenbezogene Oberfläche begrenzt aber andererseits wiederum den Stoffumsatz. Beide Effekte kompensieren sich häufig, so dass das Problem der Erhöhung des Stofftransportes letztendlich nicht gelöst wird.

15 Im Gegensatz dazu werden beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Katalysatorteilchen mit einer mittleren Korngröße von 0,0001 bis 2 mm, bevorzugt von 0,0001 bis 1 mm, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,1 mm verwendet. Mit Partikeln dieser mittleren Teilchengröße können überraschenderweise die Relativgeschwindigkeit und der Stofftransport weiter gesteigert werden.

20 Beim neuen Verfahren ist die erreichbare hohe Relativgeschwindigkeit auch außerordentlich vorteilhaft gegenüber Verfahren, bei denen Reaktoren ohne besagte Einbauten verwendet werden. Eine Erhöhung der mechanischen Energiezufuhr über den zur Suspendierung erforderlichen Betrag hinaus führt bei Suspensionsreaktoren ohne 25 Einbauten nämlich zu keiner nennenswerten Verbesserung des Stoffübergangs zwischen der Flüssigkeit und den suspendierten Feststoffteilchen, da die erzielbare ~~Relativgeschwindigkeit~~ die Sedimentationsgeschwindigkeit nur unwesentlich übertrifft.

Bei Kombination der Einbauten in den Reaktor mit Katalysatorteilchen im angegebenen 30 Korngrößenbereich, werden somit hohe Relativgeschwindigkeiten der Flüssigphase gegenüber den Katalysatorteilchen und damit ein vorteilhafter Stofftransport erreicht. Das

neue Verfahren ist daher Verfahren überlegen, in denen im Reaktor keine Einbauten oder bei denen Katalysatorteilchen mit höherem Durchmesser verwendet werden.

Das Verfahren kann in verschiedenen kontinuierlich betriebenen Reaktorbaufomen, wie  
5 Strahldüsenreaktoren, Blasensäulen oder Rohrbündelreaktoren durchgeführt werden. Dabei ist es nicht notwendig, dass die Einbauten den gesamten Reaktor ausfüllen.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen des Reaktors sind Blasensäulen oder Rohrbündelreaktoren.

10

Ein ganz besonders bevorzugter Reaktor ist ein heiz- und kühlbarer Rohrbündelreaktor, bei dem die Einbauten in den einzelnen Rohren untergebracht sind. Ein solcher Reaktor hat den Vorteil, dass die zur Aktivierung der Reaktion benötigte Energie gut zugeführt bzw. die auftretende Reaktionswärme gut abgeführt werden kann.

15

Der Reaktor ist vorzugsweise vertikal angeordnet und wird von unten nach oben durchströmt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Epoxidation in einem Reaktor mit einer  
20 der oben beschriebenen Einbauten in Gegenwart eines oder mehrerer Suspensionskatalysatoren bei einem Druck zwischen 1 und 100 bar, bevorzugt 1 und 60 bar, besonders bevorzugt 1 und 50 bar, durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 20 und 100 °C, bevorzugt zwischen 30 und 80 °C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 70 °C.

25

Das Verfahren ist einfach durchführbar. In den Reaktor wird vorstehend beschriebene Vorrichtung eingebaut, vorzugsweise Gewebepackungen oder Blechpackungen. Das Reaktionsgemisch umfassend Olefin, Hydroperoxid und Suspensionskatalysator wird nun mit hoher Geschwindigkeit im Kreis durch den Reaktor gepumpt. Die  
30 Querschnittsflächenbelastung (Leerrohrgeschwindigkeit) der Flüssigphase liegt dabei bei vorzugsweise 50 bis 300 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, insbesondere im Bereich von 100 bis 250 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h.

Das suspendierte Katalysatormaterial wird mit Hilfe gebräuchlicher Techniken in den Reaktor eingebracht. Die Rückhaltung des Suspensionskatalysators im Reaktionssystem bei gleichzeitiger Abtrennung der Epoxid-haltigen flüssigen Phase erfolgt durch den Einsatz einer Querstromfiltration.

5

Als Membranen für die Querstromfiltration eignen sich speziell behandelte Aluminiumoxid- oder Metallsintermembranen mit Poredurchmessern von 50 bis 500 nm, bevorzugt 50 bis 100 nm, wie sie z.B. von der Fa. Membraflow vertrieben werden. Die Membranmodule, in der Regel Mehrkanalmodule, werden in den Reaktionskreislauf so eingebunden, dass die Strömungsgeschwindigkeit in den einzelnen Kanälen zwischen 1 und 6 m/s, bevorzugt zwischen 2 und 4 m/s beträgt und sich somit kein Belag auf den Membranflächen absetzen kann. Die Abnahme des Permeatstroms, also des Epoxid-haltigen Flüssigkeitsstroms, der durch die Membran tritt, erfolgt senkrecht zur Hauptströmungsrichtung. Die Menge wird dabei über den anstehenden Transmembrandruck geregelt. Es wird dabei ein Transmembrandruck im Bereich von 0,2 bis 2 bar, bevorzugt 0,3 bis 1 bar angestrebt. Der Transmembrandruck ist definiert als die Differenz des mittleren Drucks auf der Zulauf- bzw. Retentatseite, und dem Druck auf der Permeatseite.

20 Als Permeat wird die Epoxid-haltige Flüssigkeit erhalten, die einer Aufarbeitung zugeführt werden kann.

25 Falls der Katalysator in seiner Aktivität so weit nachlässt, dass das Verfahren nur noch unbefriedigend abläuft, kann er bequem aus dem System abgetrennt, ersetzt oder regeneriert werden. Vorzugsweise wird dabei ein Teil der Katalysatorsuspension während der Reaktion aus dem System ausgeschleust und durch frische Katalysatorsuspension ersetzt. Der desaktivierte Katalysator kann dann extern regeneriert werden. Eine Unterbrechung der Epoxidations- oder auch der Aufarbeitungsstufe der Epoxid-haltigen Flüssigkeit ist somit nicht notwendig, was außerordentlich vorteilhaft ist.

30

Beim Verfahren wird die Epoxid-haltige Lösung in dem Maße durch Edukte und Lösungsmittel ersetzt, wie sie dem Reaktor entnommen wird. Demzufolge ist ein

kontinuierlich zu betreibendes Verfahren möglich, das für die technische Anwendung außerordentlich günstig ist.

5 In das erfindungsgemäße Verfahren können für die Epoxidsynthese die aus dem Stand der Technik bekannten Edukte eingesetzt werden.

Bevorzugt werden organische Verbindungen umgesetzt, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Als Beispiele für solche organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung seien folgende Alkene genannt:

10 Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen,

15 Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole,

20 Pentinole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

25 Besonders bevorzugt werden Alkene verwendet, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, wie Ethen, Propen und Buten.

Ganz besonders bevorzugt wird Propen umgesetzt.

30 Propen kann auch in der Qualitätsstufe "chemical grade" eingesetzt werden. Es liegt dann zusammen mit Propan im Volumenverhältnis von Propen zu Propan von ca. 97 : 3 bis 95 : 5 vor.

Als Hydroperoxide können die bekannten Hydroperoxide, die für die Umsetzung der organischen Verbindung geeignet sind, eingesetzt werden. Beispiele für solche Hydroperoxide sind etwa tert.-Butylhydroperoxid oder Ethylbenzolhydroperoxid. Bevorzugt wird als 5 Hydroperoxid für die Epoxidsynthese Wasserstoffperoxid eingesetzt, vorzugsweise als wässrige Wasserstoffperoxidlösung.

Als heterogene Katalysatoren werden vorzugsweise solche verwendet, die ein poröses oxidisches Material, wie z. B. einen Zeolith, umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren 10 eingesetzt, die als poröses oxidisches Material einen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkonium-haltigen Zeolith umfassen.

Dabei sind im Einzelnen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkonium-haltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit 15 röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, 20 GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, 25 WIE-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen zu nennen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen *Verfahren* weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

Besonders bevorzugt sind Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Ganz besonders bevorzugt sind im Einzelnen die Titan-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im Allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu  $\beta$ -Zeolith isomorphen Gerüststruktur.

5

Sehr günstig ist die Verwendung eines heterogenen Katalysator, der das Titan-haltige Silikalit TS-1 umfasst.

10 Dabei ist es auch möglich, als Katalysator das poröse oxidische Material an sich zu verwenden. Es ist jedoch auch möglich, als Katalysator einen Formkörper einzusetzen, der das poröse oxidische Material umfasst. Dabei können zur Herstellung des Formkörpers, ausgehend von dem porösen oxidischen Material, alle Verfahren gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden.

15 Vor, während oder nach dem einen oder mehreren Formgebungsschritten in diesen Verfahren können auf das Katalysatormaterial Edelmetalle in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen aufgebracht werden. Vorzugsweise wird dieses Verfahren angewendet, um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolithstruktur herzustellen, wobei Katalysatoren erhältlich sind, die 20 einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber aufweisen. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben.

25 Selbstverständlich können die Formkörper konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Mahlung, Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise vorstehend beschrieben.

30 Bei Verwendung eines Formkörpers oder auch mehr davon als Katalysator, kann dieser im erfindungsgemäßen Verfahren nach erfolgter Deaktivierung durch ein Verfahren regeneriert werden, bei dem die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung

verantwortlichen Beläge erfolgt. Dabei wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet, die genau definierte Mengen an Sauerstoff-liefernden Substanzen enthält. Dieses Regenerierungsverfahren ist in der DE-A 197 23 949.8 beschrieben. Ferner können die dort bezüglich des Standes der Technik angegebenen Regenerierungsverfahren eingesetzt werden.

5

Als Lösungsmittel können vorzugsweise alle Lösungsmittel verwendet werden, die in die Epoxidsynthese eingesetzten Edukte ganz oder wenigstens teilweise lösen. Beispielsweise können verwendet werden Wasser; Alkohole, bevorzugt niedere Alkohole, weiter bevorzugt Alkohole mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole, Pentanole, Diole oder Polyole, bevorzugt solche mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen; Ether, wie beispielsweise Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Diethoxyethan, 2-Methoxyethanol; Ester, wie beispielsweise Methylacetat oder Butyrolacton; Amide, wie beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; Ketone, wie beispielsweise Aceton; Nitrile, wie beispielsweise Acetonitril; Sulfoxide, wie beispielsweise Dimethylsulfoxid; aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, oder Gemische aus zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen.

10

15

20

Bevorzugt werden Alkohole eingesetzt. Dabei ist der Einsatz von Methanol als Lösungsmittel besonders bevorzugt.

25

Bei der Umsetzung des Olefins mit dem Hydroperoxid können auch weitere Verbindungen vorhanden sein, die üblicherweise bei Epoxidationsreaktionen verwendet werden. Solche Verbindungen sind beispielsweise Puffer, mit denen sich der für die jeweilige Epoxidation günstigste pH-Bereich einstellen sowie die Aktivität des Katalysators regulieren lässt.

30

~~Weiterer~~ Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid, wie es vorstehend beschrieben ist, umfassend einen Reaktor, in dem die Epoxidation durchgeführt wird, einen Querstromfilter zur Abtrennung von Epoxid-haltiger Lösung, wobei der Katalysator im Reaktor zurückgehalten wird, und einen Behälter für die Katalysator-Suspension.

Insbesondere ist die Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Epoxidation von Olefinen dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung einen Reaktor mit Einbauten, ausgewählt aus der Gruppe Schüttung, Gestrick oder Packungselement, mit 5 einem hydraulischen Durchmesser von 0,5 bis 20 mm, einen in einer Flüssigkeit suspendierten Katalysator mit einer mittleren Korngröße von 0,0001 bis 2 mm, einen Querstromfilter sowie einen Behälter für die Katalysatorsuspension umfasst.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der Vorrichtung zur Durchführung des 10 Verfahrens ist dabei der Reaktor eine Blasensäule oder ein Rohrbündelreaktor. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Reaktor ein Rohrbündelreaktor, der die Wärmeabfuhr ermöglicht.

Beispielhaft wird nun ein Reaktor zur Epoxidation von Olefinen anhand der Figur 1 15 beschrieben. In einem solchen Reaktor kann bevorzugt Propen in Methanol als Lösungsmittel mit Wasserstoffperoxid als Epoxidationsmittel und unter Verwendung eines TS-1-Suspensionskatalysators und gegebenenfalls von Pufferzusätzen zur Steuerung der Reaktivität des Katalysators und des pH-Wertes, zu Propenoxid umgesetzt werden.

20 Figur 1 zeigt beispielhaft den Versuchsaufbau eines kontinuierlich betriebenen Reaktors 1, z.B. einer Blasensäule, oder besonders bevorzugt eines heiz- und kühlbaren Rohrbündelreaktors mit Packungen 2, der über die Leitungen 3 mit einem flüssigen Gemisch bestehend aus dem Olefin, Wasserstoffperoxid, dem Lösungsmittel und gegebenenfalls 25 Pufferzusätzen gespeist wird. Mit Hilfe der Pumpe 4 wird der Kreislauf aufrecht und damit der Katalysator in Suspension gehalten. Die Reaktionslösung wird nach Verlassen des Reaktors 1 über die Leitung 5 dem Querstromfilter 6 zugeführt. Senkrecht zur Hauptströmungsrichtung findet die Abnahme des Permeats statt, welches über die Leitung 7 der Aufarbeitungsstufe der Anlage zugeführt wird.

Da die Querstromfilter für den Katalysator unpassierbar sind, verbleibt dieser suspendiert im Reaktorsystem und wird über die Leitung 8 und gegebenenfalls dem Wärmetauscher 9 dem Reaktor 1 zugeführt, so dass der Kreislauf für den Katalysator geschlossen wird.

- 5 Die Ein- oder Ausschleusung des Katalysators erfolgt z.B. über einen Behälter 10, der gezielt in den Reaktionskreislauf mit eingeschlossen werden kann. Zum Einschleusen von Katalysator wird z.B. eine bestimmte Menge Katalysator in den Behälter vorgelegt, und dieser mit Lösungsmittel gefüllt. Anschließend werden die Ventile 11 und 12 geöffnet und das Ventil 13 geschlossen. In dieser Konstellation wird der Behälter 10 vollständig vom 10 Reaktionsmedium durchströmt und der Katalysator in das System eingetragen.

Zum Katalysatorausschleusen wird ähnlich verfahren. Der Behälter 10 wird z.B. mit Methanol gefüllt, anschließend werden die Ventile 11 und 12 geöffnet und das Ventil 13 geschlossen. Der Reaktor wird wiederum durchströmt. Nach dem Ausgleich der 15 Katalysatorkonzentrationen im Reaktor und im Behälter werden die Ventile 11 u. 12 geschlossen und das Ventil 13 geöffnet. Der Behälter 10 ist nun vom Reaktionsmedium getrennt und enthält einen aliquoten Katalysatoranteil. Dieser kann dann in einem weiteren Schritt von der Lösung befreit und eventuell extern regeneriert werden. Nach der Regeneration kann er dem System wie oben beschrieben wieder zugeführt werden.

20

Über Ventil 15 kann Katalysatormaterial 14 dem Behälter 10 zugeführt werden.

25

30

## Bezugszeichenliste für Figur 1

- 1 Reaktor (Blasensäule, Rohrbündelreaktor)
- 2 Packungen
- 5 3 Zulaufleitung
- 4 Pumpe
- 5 Leitung
- 6 Querstromfilter
- 7 Leitung für das Permeat
- 10 8 Leitung
- 9 Wärmetauscher
- 10 Behälter für Katalysatorsuspension
- 11 Ventil
- 12 Ventil
- 15 13 Ventil
- 14 Katalysatormaterial
- 15 Ventil
- 16 Ventil

20

25

30

35

---

**Patentansprüche**

---

5        1. Kontinuierliches Verfahren zur Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidation in einem Reaktor durchgeführt wird, der mindestens einen in einer Flüssigphase suspendierten Katalysator enthält, wobei die Flüssigphase durch eine im Reaktor eingebaute Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen geführt wird, und der Katalysator bei der Abtrennung der Epoxidhaltigen Flüssigkeit mittels einer Querstromfiltration im Reaktionssystem zurückgehalten wird.

10      2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auch eine im Reaktor befindliche Gasphase durch die im Reaktor eingebaute Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen geführt wird.

15      3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der hydraulische Durchmesser der im Reaktor eingebauten Vorrichtung 0,5 bis 20 mm beträgt.

20      4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die im Reaktor eingebaute Vorrichtung aus einer Schüttung, einem Gestrick oder einem Packungselement besteht.

25      5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor ein Strahldüsenreaktor, eine Blasensäule oder ein Rohrbündelreaktor ist.

30      6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in Form von Teilchen mit einer mittleren Korngröße von 0,0001 bis 2 mm vorliegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidation bei einem Druck zwischen 1 und 100 bar und einer Temperatur zwischen 20 und 100 °C durchgeführt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass während der Epoxidation dem Reaktor Katalysatorsuspension entnommen oder zugeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Propen 10 mit Wasserstoffperoxid an einem Titan-haltigen Zeolith epoxidiert wird.
10. Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 9, umfassend Reaktor, Querstromfilter und Behälter für Katalysatorsuspension.

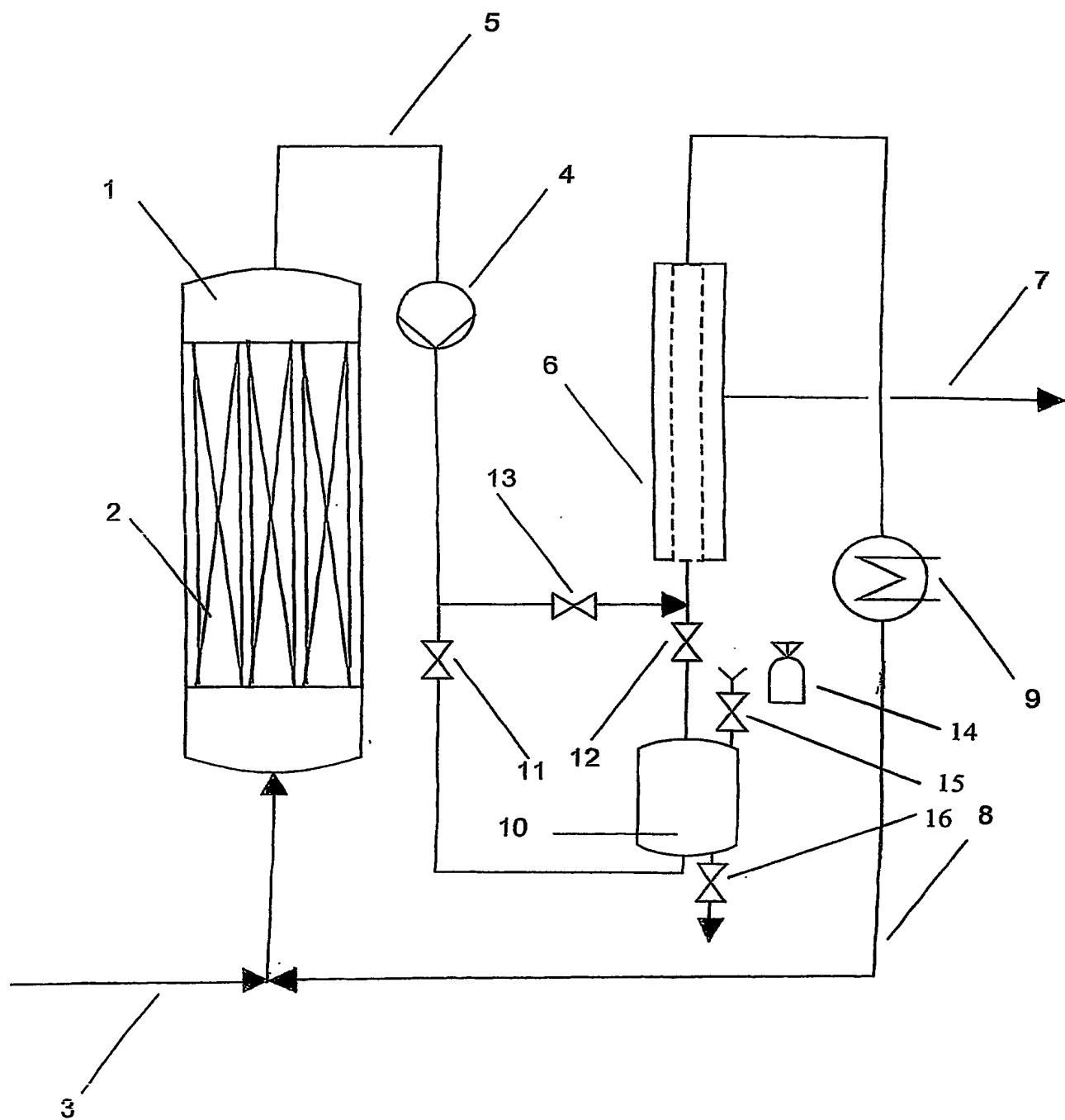
15

20

25

30

Fig. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11737

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D301/12 B01J8/00 B01J8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 55430 A (GROSCH GEORG HEINRICH ;HENKELMANN JOCHEN (DE); BASF AG (DE); BASSL) 10 December 1998 (1998-12-10) page 28, line 4-8 ----	1-10
Y	EP 0 757 044 A (DEGUSSA) 5 February 1997 (1997-02-05) column 2, line 43-55 ----	1-10
Y	WO 01 57011 A (DEGUSSA ;HOFEN WILLI (DE); THIELE GEORG (DE)) 9 August 2001 (2001-08-09) figure 6 ----	1-10
Y	EP 0 798 039 A (BASF AG) 1 October 1997 (1997-10-01) claim 1 -----	1-10
X		10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

9 February 2004

18/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Steendijk, M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/03/11737

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9855430	A	10-12-1998	DE	19723950 A1		10-12-1998
			AT	212612 T		15-02-2002
			AU	7918898 A		21-12-1998
			CN	1110465 B		04-06-2003
			DE	59802965 D1		14-03-2002
			WO	9855430 A1		10-12-1998
			EP	0986526 A1		22-03-2000
			ES	2172154 T3		16-09-2002
			ID	24387 A		13-07-2000
			JP	2002511076 T		09-04-2002
			US	2002120158 A1		29-08-2002
EP 0757044	A	05-02-1997	DE	19528220 C1		09-01-1997
			AT	169910 T		15-09-1998
			BR	9603243 A		22-04-1998
			CA	2182437 A1		02-02-1997
			CN	1145279 A , B		19-03-1997
			DE	59600451 D1		24-09-1998
			DK	757044 T3		25-05-1999
			EP	0757044 A1		05-02-1997
			ES	2122745 T3		16-12-1998
			JP	2921669 B2		19-07-1999
			JP	9117669 A		06-05-1997
			KR	227712 B1		01-11-1999
			SG	69987 A1		25-01-2000
			US	5620935 A		15-04-1997
			ZA	9606508 A		19-02-1997
WO 0157011	A	09-08-2001	EP	1122247 A1		08-08-2001
			AU	3544801 A		14-08-2001
			CN	1398261 T		19-02-2003
			DE	60100505 D1		28-08-2003
			WO	0157011 A1		09-08-2001
			EP	1254125 A1		06-11-2002
			TW	518328 B		21-01-2003
			US	2003092920 A1		15-05-2003
EP 0798039	A	01-10-1997	DE	19611976 A1		02-10-1997
			AT	243072 T		15-07-2003
			CA	2201014 A1		26-09-1997
			CN	1168812 A , B		31-12-1997
			DE	59710290 D1		24-07-2003
			EP	0798039 A2		01-10-1997
			JP	10005575 A		13-01-1998
			US	5939589 A		17-08-1999

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/11737

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 7 C07D301/12 B01J8/00 B01J8/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 98 55430 A (GROSCH GEORG HEINRICH ;HENKELMANN JOCHEN (DE); BASF AG (DE); BASSL) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) Seite 28, Zeile 4-8 ----	1-10
Y	EP 0 757 044 A (DEGUSSA) 5. Februar 1997 (1997-02-05) Spalte 2, Zeile 43-55 ----	1-10
Y	WO 01 57011 A (DEGUSSA ;HOFEN WILLI (DE); THIELE GEORG (DE)) 9. August 2001 (2001-08-09) Abbildung 6 ----	1-10
Y	EP 0 798 039 A (BASF AG) 1. Oktober 1997 (1997-10-01) Anspruch 1 -----	1-10
X		10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

9. Februar 2004

18/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Steendijk, M

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT 03/11737

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9855430	A	10-12-1998	DE	19723950 A1		10-12-1998
			AT	212612 T		15-02-2002
			AU	7918898 A		21-12-1998
			CN	1110465 B		04-06-2003
			DE	59802965 D1		14-03-2002
			WO	9855430 A1		10-12-1998
			EP	0986526 A1		22-03-2000
			ES	2172154 T3		16-09-2002
			ID	24387 A		13-07-2000
			JP	2002511076 T		09-04-2002
			US	2002120158 A1		29-08-2002
EP 0757044	A	05-02-1997	DE	19528220 C1		09-01-1997
			AT	169910 T		15-09-1998
			BR	9603243 A		22-04-1998
			CA	2182437 A1		02-02-1997
			CN	1145279 A , B		19-03-1997
			DE	59600451 D1		24-09-1998
			DK	757044 T3		25-05-1999
			EP	0757044 A1		05-02-1997
			ES	2122745 T3		16-12-1998
			JP	2921669 B2		19-07-1999
			JP	9117669 A		06-05-1997
			KR	227712 B1		01-11-1999
			SG	69987 A1		25-01-2000
			US	5620935 A		15-04-1997
			ZA	9606508 A		19-02-1997
WO 0157011	A	09-08-2001	EP	1122247 A1		08-08-2001
			AU	3544801 A		14-08-2001
			CN	1398261 T		19-02-2003
			DE	60100505 D1		28-08-2003
			WO	0157011 A1		09-08-2001
			EP	1254125 A1		06-11-2002
			TW	518328 B		21-01-2003
			US	2003092920 A1		15-05-2003
EP 0798039	A	01-10-1997	DE	19611976 A1		02-10-1997
			AT	243072 T		15-07-2003
			CA	2201014 A1		26-09-1997
			CN	1168812 A , B		31-12-1997
			DE	59710290 D1		24-07-2003
			EP	0798039 A2		01-10-1997
			JP	10005575 A		13-01-1998
			US	5939589 A		17-08-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**